云 南 植 物 研 究 1989; 11(3): 358—360
Acta Botanica Yunnanica

白首乌的化学成分*

陈纪军 张壮鑫 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所，昆明)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF CYNANCHUM AURICULATUM

Chen Jijun, Zhang Zhuangxin, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

关键词 白首乌；萝藦甙元；凯底甙元

Key words *Cynanchum auriculatum*; Metaplexigenin; Kidjoranin

白首乌（*Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight），又称耳叶牛皮消，飞来鹤等[1]，系萝藦科鹅绒藤属植物，是常用中药，具有养血益肝，固肾益精，乌须黑发和延年益寿等作用[2]。据文献[3]报道其含有较高的磷脂类成分和C_{21}甾体酯甙。对其临床药理研究表明白首乌总磷酯可以明显提高正常小鼠外周血T淋巴细胞的数量和促进淋巴细胞的转化[3]，其C_{21}甾体酯甙对环磷酰胺引起的免疫受抑小鼠有一定的调整作用[4]。但有关C_{21}甾体酯甙成分的化学结构未见报道，我们首次对白首乌进行了化学研究，从其粗甙的酸水解产物分离得到了四个C_{21}甾体酯基甙元，经光谱测定和化学反应确定其结构分别为加加明（gagamine 1），告达庭（caudatin 2），萝藦甙元（metaplexigenin 3），凯底甙元（kidjoranin 4）。有关其配糖体的研究工作将另文发表。

白首乌块根粉末用95%乙醇回流提三次，每次四小时，减压浓缩溶剂至干，经用国产D_{101}型大孔吸附树酯柱层析，水、95%乙醇、丙酮洗脱，收集乙醇、丙酮洗脱液，浓缩至干得粗甙。将粗甙溶于甲醇中，加入等量5%盐酸水溶液，水浴上回流两小时，加入等甲醇量的水，减压除去甲醇，以5%氢氧化钠水溶液调至中性，以乙酸乙酯萃取，得粗甙元。粗甙元反复经硅胶柱层析（洗脱剂：丙酮-石油醚；甲醇-氯仿交替使用）和Mci gel, ODS Rp-18柱层析（洗脱剂：水－甲醇），F_{254}硅胶薄板和Rp-18反相薄板分离，得到加加明（1），告达庭（2），萝藦甙元（3），凯底甙元（4）。

化合物（1），mp 180—184°C。分子式$C_{36}H_{43}O_8N$。$UV\lambda_{max}^{EtOH}$nm(lg ε)：204 (4.31), 218 (4.34), 282 (4.28)。$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3460 (OH), 1705 (C＝O), 1632 (C＝C), 1595, 1572, 1495, 1450（苯环），1285 (C-O-C)。^1H NMR δ(ppm)：1.38(3H, s, 19-Me), 1.58 (3H, d, J＝6Hz, 21-Me), 2.14 (3H,

1988-06-07收稿

*国家自然科学基金资助项目

s，18-Me)，3.90 (1H，m，3α-H)，5.17 (1H，m，6-H)，5.35 (1H，q，J =6Hz，20-H)，5.38 (1H，dd，J=10，6 Hz，12α-H)，6.55 (1H，d，J=16Hz，Ar-CH=CH-)，7.20—7.60 (6H，m，Ar-H×5，吡啶环5-H)，7.85 (1H，d，J =16 Hz，Ar-CH=CH-)，8.32 (1H，br.d，J= 8 Hz，吡啶环4-H)，8.85(1H，br.d，J= 4 Hz，吡啶环6-H)，9.54 (1H，s，吡啶环2-H)。^{13}C NMR 见表1。MS m/z：469 (M^+-肉桂酸)，346 (469-烟酸)，328 (346-H_2O)，310 (328-H_2O)，161，148，147，131 (基峰)，124，123，106，105。据以上光谱数据推定化合物(1)为加加明。经薄层层析〔展开剂，A：丙酮－石油醚（2：3）；B：甲醇-氯仿（1：19），C：甲醇－水（4：1），以下所使用展开剂相同〕与标准品对照Rf值完全一致，混合熔点不下降。

化合物（2），mp 158—160/190—194°C。分子式 $C_{28}H_{42}O_7$。UVλ_{max}^{EtOH}nm (lg ε)：219 (3.84)。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3485 (OH)，1708 (C=O)，1640 (C=C)，1232(C-O-C)。^{1}H NMR δ(ppm)：0.95，0.97 (各3H，d，J =6.5 Hz，$(CH_3)_2CH$-)，1.40 (3H，s，19-Me)，2.00 (3H，s，18-Me)，2.32 (3H，s，—C(CH_3)=CH)，2.52 (3H，s，21-Me)，3.89 (1H，m，3α-H)，5.01 (1H，dd，J= 9，6 Hz，12α-H)，5.35 (1H，m，6-H)，6.21 (1H，br.s，—C(CH_3)=CH-)。^{13}C NMR见表1。MS m/z：490 (M^+)，475 (490-Me)，472 (490-H_2O)，443 (490-COMe)，439 (475-2H_2O)，421 (439-H_2O)，362 (480-莽草酸)，344 (362-H_2O)，326 (344-H_2O)，319 (362-COMe)，301 (319-H_2O)，283 (301-H_2O)，265 (283-H_2O)，247 (265-H_2O)，175，161，121，111 (基峰)，83，44。据以上光谱数推定化合物（2）为告达庭。经薄层层析与标准品对照Rf值完全一致，混合熔点不下降。

化合物（3），mp 265—268°C。分子式$C_{23}H_{34}O_7$。UVλ_{max}^{EtOH} nm (lgε)：202 (3.71)。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3508 (OH)，3478 (OH)，1732，1705 (C=O)，1240(C—O—C)。^{1}H NMR δ(ppm)：1.40 (3H，s，19-Me)，1.92 (3H，s，18-Me)，2.08 (3H，s，21-Me)，2.48 (3H，s，COMe)，3.86 (1H，m，3α-H)，4.96 (1H，dd，J=10，6 Hz，12α-H)，5.33 (3H，m，6-H)。^{13}C NMR见表1。MS m/z：422(M^+)，379 (422-COMe)，362 (422-AcOH)，344 (362-H_2O)，326 (344-H_2O)，319 (362-COMe)，311 (326-Me)，301 (319-H_2O)，293 (311-H_2O，283 (301-H_2O)，265 (283-H_2O)，175，163，44。据以上光谱数据推定化合物（3）为萝藦甙元。经薄层层析与标准品对照Rf值完全一致。混合熔点不下降。

化合物（4），mp 147—149°C。分子式 $C_{30}H_{38}O_7$。UVλ_{max}^{EtOH} nm (lgε)：204 (4.22)，217 (4.16)，223 (4.19)，280 (4.36)。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3450 (OH)，1705 (C=O)，1632 (C=C)，1575，1490，1450 (苯环)，1280 (C-O-C)。^{1}H NMR δ(ppm)：1.43 (3H. s，19-Me)，2.07(3H，s，18-Me)，2.52 (3H，s，21-Me)，3.70 (1H，m，3α-H)，5.01(1H，m，6-H)，5.14(1H，dd，J=9,6 Hz，12α-H)，6.88(1H，d，J=16Hz，Ar-CH=CH-)，7.30—7.70(5H，Ar-H×5)，8.03 (1H，J=16Hz，Ar-CH=CH-)。^{13}C NMR见表1。MS m/z：467(M^+-COMe)，

449 (467-H_2O), 431(449-H_2O), 362(M^+-肉桂酸), 344 (362-H_2O), 329 (344-Me), 319 (362-COMe), 311 (329-H_2O), 301 (319-H_2O), 293 (311-H_2O), 283 (301-H_2O), 175, 163, 148, 147, 131 (基峰), 44。据以上光谱数据推定化合物（4）为凯底甙元。经薄层层析与标准品对照Rf值完全一致，混合熔点不下降。

(1) R¹= Cin R²= Nic (2) R = Ikem (3) R = Ac (4) R = Cin

Cin Nic Ikem Ac

表1 化合物(1)、(2)、(3)、(4)的^{13}C NMR化学位移数据

Table 1 ^{13}C NMR Chemical shifts of (1)、(2)、)3)、(4)in C_5D_5N

Carbon	(1)	(2)	(3)	(4)	Carbon	(1) Cin	(2) Ikem	(3) Ac	(4) Cin
1	39.0	39.1	39.2	39.2	C-1′	166.7	165.9	169.8	165.7
2	32.0	31.8	32.0	32.0	-2′	120.2	114.2	20.8	118.9
3	71.6	71.5	71.5	71.6	-3′	144.0	165.2		144.9
4	43.2	43.0	43.2	43.3	-4′	135.8	38.1		134.8
5	140.2	140.1	140.3	140.4	-5′	128.5	21.0		128.5
6	118.5	118.3	118.4	118.4	-6′	129.3	20.9		129.2
7	33.7	33.7	33.7	33.8	-7′	130.5	16.5		130.6
8	74.6	73.5	74.4	74.4	-8′	129.0			129.2
9	44.1	44.4	44.5	44.7	-9′	128.2			128.5
10	37.3	37.3	37.3	37.4					
11	25.7	24.9	24.8	25.0		Nic			
12	74.7	74.3	73.4	72.6	C-1″	153.7			
13	57.1	58.0	57.9	58.0	-2″	126.9			
14	87.5	89.3	89.4	89.5	-3″	137.3			
15	34.1	34.7	34.8	34.8	-4″	123.8			
16	34.9	32.9	32.8	32.9	-5″	151.6			
17	88.9	92.1	92.4	92.4	-6″	164.6			
18	11.4	10.7	10.3	10.6					
19	18.2	18.3	18.3	18.4					
20	76.4	209.7	210.0	209.2					
21	15.4	27.6	27.5	27.5					

致谢 本样品由江苏盐城药品检验所李明善提供，所有光谱数据由我室仪器组测试。

参 考 文 献

1 中国科学院植物研究所主编. 中国高等植物图鉴，第三册. 北京：科学出版社，1974；473

2 龚树生，阎汝南，党毅等. 老年医学杂志 1983；30：30—36

3 龚树生，姚宽路，党毅等. 北京中医学院学报 1983；2：193—197

4 龚树生，陶君娣，柳彩环等. 中药通报 1986；11：50—52